

①⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3207654 A1**

⑥① Int. Cl. 3:

C 10 M 7/02

C 10 M 7/48

C 10 M 7/16

F 16 F 9/30

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 32 07 654.1-43

3. 3. 82

28. 10. 82

㉚ Innere Priorität:

03.03.81 DE 31079962

㉗ Erfinder:

Lochner, Kaspar, 8000 München, DE; Schürmann, Helmut,
8060 Dachau, DE; Brand, Erich, 8000 München, DE

㉙ Anmelder:

Schiedel GmbH & Co, 8000 München, DE

Behördeneigentlich

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑥④ **Pastenartiges Dämpfmedium, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung**

Die Erfindung betrifft ein pastenartiges Dämpfmedium, das zur Dämpfung von mechanischen und/oder akustischen Schwingungen geeignet ist. Das pastenartige Dämpfmedium enthält als Mindestbestandteile einen feinverteilten Feststoff bzw. ein feinverteiltes Feststoffgemisch und als Flüssigphase ein Silikonöl, Polyglykol und/oder einen gesättigten, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäureester. Bei Verwendung von Polyglykol oder eines Carbonsäureesters als Flüssigphase ist es von Vorteil, ein Mittel zur Erhöhung der Grenzflächenaktivität (Netzmittel) und feinverteilte Magnesiumsilikate, Aluminiumsilikate und/oder feinverteiltes Siliziumdioxid als Viskositätsstabilisatoren und gegebenenfalls geringe Zusätze eines Antioxydationsmittels als Mischungsbestandteil zu verwenden. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der pastenartigen Dämpfmedien und die Verwendung der pastenartigen Dämpfmedien in den verschiedenartigsten hydraulisch wirkenden Stoß- und Schwingungsdämpfern.
(32 07 654)

DE 3207654 A1

DE 3207654 A1



3207654

PATENTANWÄLTE · EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

Zugelassen bei den deutschen und europäischen Patentbehörden

Flüggensstraße 17 · D-8000 München 19

5

10

15

3. März 1982

Sch 1912-DrK/ks

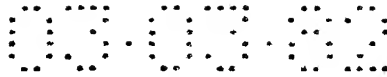
20 Schiedel GmbH & Co.
Lerchenstraße 9
D-8000 München 50

25 Pastenartiges Dämpfmedium,
Verfahren zu seiner Herstellung
und seine Verwendung

30 Patentansprüche

1. Pastenartiges Dämpfmedium zur Dämpfung mechanischer
und/oder akustischer Schwingungen auf Basis einer Flüssig-
phase und mindestens eines feinverteilten Feststoffes,
35 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

- 1 daß es etwa 20 bis etwa 80 Gew.-% Aluminiumoxid, -silicat,
-hydroxid, -carbonat, -phosphat, -polyphosphat, Kryolith,
Bariumsulfat, Calciumcarbonat, -hydroxid,
-phosphat, -fluorid, Magnesiumoxid, -carbonat,
5 -silicat, -aluminiumsilicat, -stearat, Lithiumstearat,
Molybdänsulfid, Siliciumdioxid, Sillimanit, Titandioxid,
Zinksulfid, Talk, Kaolin, Zinkpyrophosphat und/oder
Polytetrafluoräthylen einer Teilchengröße von
80 % < 10 µm, bezogen auf das Gesamtgewicht des Dämpf-
10 mediums, und Silikonöl, Polyglycol oder einem tempe-
raturbeständigen, gesättigten, aliphatischen oder
aromatischen Carbonsäureester enthält.
- 15 2. Pastenartiges Dämpfmedium zur Dämpfung mechanischer
und/oder akustischer Schwingungen auf Basis einer
Flüssigphase und mindestens eines feinverteilten Fest-
stoffes, dadurch gekennzeichnet,
daß es etwa 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-
20 gewicht des Dämpfmediums, eines Gemisches aus Aluminium-
oxid, -hydroxid, -carbonat, -phosphat, -polyphosphat,
-silicat, Kryolith, Bariumsulfat, Calciumcarbonat,
-hydroxid, -phosphat, -fluorid, Magnesiumoxid,
-carbonat, -silicat, aluminiumsilicat, -stearat,
25 Lithiumstearat, Molybdänsulfid, Siliciumdioxid,
Sillimanit, Titandioxid, Zinksulfid, Zinkpyrophosphat und/
oder Polytetrafluoräthylen einer Teilchengröße von
80 % < 10 µm und Graphit einer Teilchengröße von
80 % < 10 µm und Silikonöl, Polyglycol oder einen
30 temperaturbeständigen, gesättigten, aliphatischen oder
aromatischen Carbonsäureester enthält.
- 35 3. Dämpfmedium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es zusätzlich etwa 0,1 bis 4 Gew.-%
Netzmittel und/oder etwa 0,5 bis 10 Gew.-% feinver-
teilte Magnesiumsilicate, Aluminiumsilicate und/oder



3207654

-3-

- 1 Kieselensäure als Strukturviskositätsstabilisatoren,
bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Dämpfmediums,
enthält.
- 5 4. Dämpfmedium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Feststoff bzw. das Feststoffgemisch
in einer Menge von 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das
Gesamtgewicht des Dämpfmediums, vorliegt.
- 10 5. Dämpfmedium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Teilchengröße der Feststoffe bei
80 % < 5 µm, insbesondere bei 80 % < 3 µm, liegt.
- 15 6. Dämpfmedium nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das
Feststoffgemisch höchstens 50 Gew.-% Graphit, insbeson-
dere höchstens 40 Gew.-% Graphit, enthält.
- 20 7. Dämpfmedium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es 0,5 bis 2 Gew.-% Netzmittel bzw. Mit-
tel zur Erhöhung der Grenzflächenaktivität enthält,
wobei das Netzmittel insbesondere ein Aminsäls der Ölsäure,
Linolsäure, Palmitinsäure und/oder Stearinsäure, Talg-
fettsäurediamine, Kokosfettsäurediamine, Naphthalin-
sulfonate, Alkylarylsulfonate, Fettalkoholpolyglycol-
25 äther, äthoxylierte Acetylenalkohole, Perfluoralkyl-
gruppen enthaltende Alkylverbindungen, fluorierter
Alkylpolyoxyäthylenäthanol, Kaliumfluoralkylcarboxylat
und/oder fluoriertes Alkylammoniumjodid ist.
- 30 8. Dämpfmedium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es 1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 2 bis 4
Gew.-%, des Strukturviskositätsstabilisators, bezogen
auf die Gesamtmenge des Dämpfmediums, enthält.
- 35 9. Dämpfmedium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es 0,1 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,5
bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Dämpf-

- 1 mediums, Antioxidationsmittel für die Polyglycole oder
Carbonsäureester enthält, wobei das Antioxidations-
mittel insbesondere ein sterisch gehindertes
Alkylphenol, Thiophenol oder Dialkylselenid,
5 insbesondere Diphenylamin, Phenyl- α -naphthylamin,
Methylen-4,4'-bis-(2,6-di-tertiär-butyl-phenol),
Thiophenylamin, Di-tertiär-butyl-p-kresol oder Trimethyl-
diheterochinolin ist.
- 10 10. Dämpfmedium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es 0,5 bis 5 Gew.-% eines polymeren
Viskositätsverbesserers als zusätzliches Additiv,
bezogen auf das Gesamtgewicht des Dämpfmediums, ent-
hält, wobei der Viskositätsverbesserer insbesondere
15 ein Polyisobutylen, Polymethacrylat, Polybuten,
-butadien, Polyäthylen, Polypropylen und/oder Polystyrol
ist.
- 20 11. Dämpfmedium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Strukturviskositätsstabilisator
ein Ca-Betonit, Na-Betonit, Asbest und/oder hoch-
disperse Kieselsäure ist.
- 25 12. Dämpfmedium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Flüssigphase aus einem Siliconöl der Viskosität
von 100 bis 2000, insbesondere 200 bis 1000 mm²/s
bei 25°C, vorzugsweise aus Dimethylpolysilixan, Phenyl-
methylpolysiloxan und/oder fluoriertem Polysiloxan
besteht.
- 30 13. Dämpfmedium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Flüssigphase aus Siliconöl und der
Feststoff aus Zinksulfid, CaF₂, Aluminiumphosphat,
Calciumphosphat und/oder Graphit besteht.
- 35

03.03.82

3207654

-5-

- 1 14. Verfahren zur Herstellung des Dämpfmediums nach
Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Flüssigphase bei Temperaturen von 40°C bis
100°C, insbesondere 60°C bis 80°C, gegebenenfalls mit
5 dem Netzmittel und gegebenenfalls mit dem Antioxidations-
mittel vermischt, gegebenenfalls den Strukturviskositäts-
stabilisator zumischt und anquellen läßt und dann die
Feststoff-Füllstoffe in kleinen Anteilen zumischt, bis
man eine homogene Paste erhält.
- 10 15. Verwendung des Dämpfmediums nach einem der Ansprüche
1 bis 13 in Pralldämpfern, Raddämpfern, Lenkungs-
dämpfern, Sitzdämpfern, Motordämpfern, Maschinen-
lagerungsdämpfern, Industriestoßdämpfern oder Industrie-
15 schwingungsdämpfern.
- 20
- 25
- 30
- 35

1 Pastenartiges Dämpfmedium,
Verfahren zu seiner Herstellung
und seine Anwendung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein pastenartiges Dämpfmedium zur Dämpfung mechanischer und/oder akustischer Schwingungen auf Basis einer Flüssigphase und mindestens eines feinver-
10 teilten Feststoffes.

Dämpfmedien zur Dämpfung von mechanischen Schwingungen sind bekannt. Es sind zum Beispiel Hydrauliköle als Dämpfmedien vorgeschlagen worden. Diese Öle haben den
15 Nachteil, dass die bei Dauerbelastung auftretende Erwärmung des Dämpfmediums nicht schnell genug abgeführt wird und die Öle überhitzt werden und aufschäumen oder sich zersetzen.

20 Es sind auch mit Härterzusätzen versehene Silikonöle als Dämpfmedien eingesetzt worden, die bei plötzlicher Belastung aufhärten. Derartige dilatante Dämpfmedien sind jedoch wegen der begrenzten Fließfähigkeit nur für
25 wenige spezielle Dämpfungsvorgänge einsetzbar. Die aufhärtenden Dämpfmedien haben auch den Nachteil, dass sie keine schalldämmende Wirkung besitzen.

Aus der US-PS 3 812 937 ist ein Dämpfmittel für hydraulisch wirkende Autopralldämpfer bekannt, das aus einem
30 niedrig viskosen Petroleumöl besteht, das bis zu 20 Gew.-% eines organophilen Amin-Montmorillonits, das durch Umsetzung von Montmorillonit mit einem aliphatischen Aminsatz hergestellt wird, und Acetonitril enthält.

35

- 1 Das bekannte Hydrauliköl ist ein aufgedicktes Öl, das jedoch nicht zum Dämpfen hochfrequenter Schwingungen und für Dauerbelastungen geeignet ist, da es nicht in der Lage ist, die bei der Umwandlung der Stoss- und/oder
- 5 Zugbelastungen auftretende Wärme schnell genug abzuleiten. Bei Temperaturen um 82°C tritt bereits eine Zersetzung des Petroleumöls ein, und die Viskosität des Dämpfmediums wird bereits bei Temperaturen von weniger als 82°C erheblich herabgesetzt.
- 10 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Dämpfmedium zur Verfügung zu stellen, das aus billigen und gut zugänglichen Ausgangsmaterialien herstellbar ist, ohne daß dadurch die Temperaturstabilität der Viskosität des Dämpfmediums und damit die Fließfähigkeit des Dämpfmediums
- 15 beeinträchtigt wird und wobei gleichzeitig eine höhere Lagerstabilität der Paste gewährleistet wird.
- Die Aufgabe wird gelöst durch ein Dämpfmedium der eingangs angegebenen Art, das durch die Merkmale der Ansprüche 1,2 und 3 gekennzeichnet ist.
- 20 Überraschend wurde gefunden, daß das in bekannten Dämpfmedien als Feststoff verwendete Graphit durch einige
- 25 ausgewählte andere Feststoffe ersetzbar ist, auch wenn diese eine andersartige Struktur und Teilchenanordnung bzw. -packung aufweisen. Der Zusatz der in den Ansprüchen 1 und 2 aufgezählten Feststoffe hat den Vorteil, daß das Dämpfmedium durch die Auswahl des jeweiligen Feststoffs (Feststoffe)
- 30 genau auf den gewünschten Dämpfungsvorgang bzw. das spezielle Dämpfelement eingestellt werden kann und daß die gewünschte Lagerstabilität und die gewünschte geringe Änderung der Viskosität über die Temperatur bei den erfindungsgemäßen Pasten erreicht wird. Dies liegt offenbar an einem synergistischen
- 35 Zusammenwirken der speziellen Feststoffe mit den anderen Bestandteilen des Dämpfmediums in den bestimmten Mengenverhältnissen. Der synergistische Effekt beruht eventuell dar-

1 auf, daß die aufgefundenen Feststoffe eine hohe spezifische
Oberfläche und damit eine hohe Oberflächenaktivität besitzen.
Das erfindungsgemäße Dämpfmedium weist eine besonders gute
Stabilität der Viskosität über der Temperatur und eine gute
5 Pastenstabilität bei der Lagerung und bei der Anwendung
im Dämpfer auf. Bei den erfindungsgemäßen Dämpfmedien kommt
es auch bei sehr langen Lagerzeiten und auch bei hohen
Druckbelastungen nicht zur Abtrennung oder Ausfällung eines
Mischungsbestandteiles. Die hohe Lagerstabilität ist über-
10 raschenderweise auch bei den Dämpfmedien gegeben, die ein
Gemisch aus hellen bzw. graphitfreien Feststoffen und
Graphit enthalten. Offenbar tritt hier ein stabilisieren-
der Effekt ein, der eventuell durch die gegenseitige Ver-
zahnung der Feststoffe verursacht wird. Bei der Verarbei-
15 tung der hellen Feststoffe entstehen keine Umweltprobleme,
und die Verschmutzungsgefahr ist sehr viel geringer als
bei der Verwendung von Graphit als alleinigem Feststoff.

Sofern ein Silikonöl als Basismaterial für die Flüssigphase
20 verwendet wird, beträgt die Viskosität des Silikonöls vor-
zugsweise wenigstens 100 bis 2000 mm²/s, insbesondere 200
bis 1000 mm²/s bei 25°C. Besonders bevorzugt sind die
Methyl- und/oder Methylenphenylpolysiloxane und die fluorier-
ten Siliconöle. Bei der Verwendung von Siliconöl als
25 Flüssigphase kann auf den Zusatz des Netzmittels und Struk-
turviskositätsmittels verzichtet werden. Zwischen dem Sili-
conöl mit geringer Oberflächenspannung und dem zugesetzten
Feststoff mit hoher Oberflächenaktivität tritt offenbar
ein besonderer zwischenpartikularer Effekt auf. Als Fest-
30 stoffe sind hier insbesondere ZnS, CaF₂, Aluminiumphosphat,
Aluminiumpolyphosphat und/oder Calciumphosphat geeignet,
wobei diese Feststoffe gegebenenfalls zusätzlich mit Graphit
vermischt sein können. Bei Verwendung von ZnS als Basis-
feststoff im Gemisch mit einem der anderen obigen Feststoffe
35 liegt das Verhältnis von ZnS zum anderen Feststoff im all-
gemeinen bei etwa 2:1. Die obigen Siliconpasten weisen
bei Verwendung in Stoß- und Schwingungsdämpfern auch bei



3207654

-9-

- 1 Dauerbelastung bei etwa 20 bis 150°C einen etwa konstanten
(linearen) Dampfkraftverlauf auf.

Wenn ein Polyglycol als Basismaterial für die Flüssig-
5 phase verwendet wird, beträgt die Viskosität des Poly-
glycols vorzugsweise wenigstens 20 mm²/s bei 50°C,
insbesondere 20 bis 200 mm²/s bei 50°C. Es werden bevor-
zugt Polyglycoläther und/oder -ester verwendet, die was-
serunlöslich oder nur in sehr geringem Maße wasserlös-
10 lich sind. Bei Verwendung mittelviskoser Polyglycol-
äther bzw. Polyglycoläthergemische beträgt die Viskosi-
tät ca. 70 bis 90 mm²/s, insbesondere ca. 80 mm²/s bei
50°C. Bei der Verwendung hochviskoser Polyglycoläther
bzw. Polyalkylenglycoläther beträgt die Viskosität ca.
15 170 bis 200 mm²/s, insbesondere 180 mm²/s bei 50°C.
Ein bevorzugt verwendeter Polyalkylenglycoläther ist zum
Beispiel der Polyglycoläther LB 1800 (Unioncarbide).
Die erfindungsgemäss verwendeten Polyglycole besitzen
einen Stockpunkt zwischen ca. -50°C und 0°C, insbeson-
20 dere zwischen -40°C und -10°C, und weisen ein relatives
mittleres Molkulargewicht von ca. 700 bis 20 000,
insbesondere ca. 1 100 bis 3 800 auf.
Besonders bevorzugt sind Polyglycole mit einem middle-
ren Molkulargewicht von ca. 1 100 bis 2 300.

25

Es können aber auch hydrophile Polyäthylen-, Polypropy-
len- und Polybutylenglycole und Gemische davon, als
auch verzweigte Polyglycole und Polyglycole, die sich
vom Glyzerin ableiten, eingesetzt werden,

30

Geeignete Polyglycoläther sind zum Beispiel die Poly-
äthylenglycolmonoäthyläther, -propyläther, -butyl-
äther und -pentyläther, die Polypropylenglycolmono-
35 methyläther, -äthyläther, -propyläther, -butyläther
und -pentyläther und die Polybutylen-glycolmonomethyl-

1 äther, -äthyläther, -propyläther, -butyläther, -pentyl-
äther und -hexyläther und die Gemische davon.

5 Weiterhin sind auch die Monoester der Polyglycole einsetz-
bar, insbesondere die Monoester und Diester der Stearin-,
Öl- und Laurinsäure der obigen Polyglycole.

10

15 Als Flüssigphase kann auch ein gesättigter, aliphatischer
Ester, zum Beispiel der Ester eines gesättigten, aliphati-
schen einwertigen oder mehrwertigen C_5 - C_{12} -Alkohols mit
gesättigten aliphatischen C_5 - C_{12} -Monocarbonsäuren ein-
gesetzt werden. Besonders bevorzugt sind die Di- und Tri-
20 ester gesättigter aliphatischer Carbonsäureester. Bei
den aromatischen Diestern sind die Ester aus aliphati-
schen, gesättigten ein- oder mehrwertigen C_5 - C_{12} -Alkoho-
len mit Phthal-, Terphthal- und Isophthalsäure geeignet.
Bei den aromatischen Triestern sind die Ester aus den
25 aliphatischen, gesättigten ein- oder mehrwertigen C_5 - C_{12} -
Alkoholen mit Benzoltricarbonsäure einsetzbar. Besonders
geeignet haben sich zum Beispiel die folgenden Ester er-
wiesen: Ester des Pentaerythrits, des Trimethylolpropans
und des Trimethylpropanols mit einfachen bzw. verzweigten
30 C_5 - C_{12} -Carbonsäuren, die Ester der Adipinsäure, wie
Adipinsäure-octyldecylester und deren Derivate, die Ester
der Glutar- und/oder Pimelinsäure, die Ester der Phthal-
säure, wie Diäthylhexylphthalat, Dioctylphthalat, Di-
isotridecylphthalat, Didecylphthalat, Ester der Trimellit-
35 säure, Trimesinsäure und/oder Hemimellitsäure, zum Bei-

1 spiel Tridecyl- und Trioctylester der Trimellitsäure.

Die Flüssigphase ist insbesondere mit graphitfreiem Feststoff versetzt.
5 Die Feststoffe liegen in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Dämpfmediums, vor. Bei einer Füllstoffmenge von weniger als 20 Gew.-% wird das Dämpfmedium zu dünnflüssig, so dass es kaum als wirksames Dämpfmedium einsetzbar ist. Bei der Verwendung von mehr als 80 Gew.-%
10 Füllstoffen entsteht eine Masse, die bereits so fest ist, dass die Fließfähigkeit beeinträchtigt ist. Der bevorzugte Bereich der Feststoffzusätze liegt bei etwa 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Dämpfmediums.
15 mediums.

Als Feststoffe sind feinverteilte Feststoffe geeignet, die sich günstig auf die Strukturviskosität des Dämpfmediums auswirken, wie Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid,
20 Aluminiumcarbonat, Aluminiumphosphat, Aluminiumpolyphosphat, Aluminiumsilicat, Kryolith, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, Magnesiumsilicat, Magnesiumaluminiumsilicat, Magnesiumstearat, Lithiumstearat, Molybdänsulfid, Siliciumdioxid, Sillimanit, Titandioxid,
25 Zinksulfid, Zinkpyrophosphat, Talkum, Kaolin und/oder Polytetrafluoräthylen. Ein besonders geeigneter Feststoff ist ZnS, gegebenenfalls in Kombination mit AlPO_4 , $\text{Al}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$ oder CaF_2 .

30 Die hellen Feststoffe weisen eine Teilchengröße von 80 % höchstens 10 μm auf. Der bevorzugte Teilchengrößenbereich der Feststoffe liegt bei 80 % < 5 μm , insbesondere 80 % < 3 μm . Die feine Verteilung der Feststoffteilchen ist ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Paste, da sie neben den
35 anderen Faktoren zur kolloidalen Stabilität der Paste beiträgt.

1 Die vorteilhafte Verwendung der hellen Füllstoffe wird nachfolgend anhand der wichtigsten Füllstoffe näher erläutert:

5 ZnS und CaF_2 besitzen eine gute Schmierfähigkeit und gute Temperaturstabilität, so dass auch das damit hergestellte erfindungsgemässe Dämpfmedium eine entsprechend gute Schmierfähigkeit und gute Temperaturstabilität aufweist. Kaolin besitzt sehr gute Verdickungseigen-
10 schaften, so dass der Gesamtanteil an Feststoff verringert werden kann und mit dem Dämpfmedium trotzdem eine hohe Energieumwandlung erreicht werden kann. Calciumcarbonat als Füllstoff ist sehr gut dispergierbar, und dadurch wird die Verarbeitbarkeit des Dämpfmediums verbessert.
15

Die Verwendung von Aluminiumoxid erhöht die Temperaturstabilität des Dämpfmediums. Durch den Einsatz von Zinksulfid als Feststoff kann die Druckbeständigkeit
20 des erfindungsgemässen Dämpfmediums erhöht werden, und ausserdem wird dadurch die Dispergierbarkeit der Feststoffe verbessert. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn ein Feststoffgemisch verwendet wird.

25 Bariumsulfat ist ein sehr billiger und völlig inerte Rohstoff und daher besonders für die Herstellung von gummifreundlichen Dämpfmedien geeignet. Molybdänsulfid wird insbesondere als Zusatzstoff verwendet, wenn die Schmierfähigkeit des Dämpfmediums und ggf. die Dispergierbarkeit
30 der Feststoffe verbessert werden soll. Bereits kleine Mengen an Molybdänsulfid verbessern die Schmierfähigkeit des Dämpfmediums wirksam. Molybdänsulfid wird insbesondere in Kombination mit Aluminiumoxid, CaF_2 , ZnS,
35 Kryolith oder Graphit verwendet.

- 1 Titanoxid wird insbesondere dann verwendet, wenn eine
hohe Aufhellung des Dämpfmediums und ein inertes Verhal-
ten gegenüber Gummiteilen gewünscht wird. Die Reinheit
des Titandioxids sollte vorzugsweise wenigstens 99 % be-
5 tragen.

Die erfindungsgemäßen pastenartigen Dämpfmedien besitzen
eine Viskosität von etwa 100000 bis 4×10^6 mPa s, insbe-
10 sondere von etwa 150000 bis 3×10^6 mPa s bei 18°C.

Nach einer Ausgestaltung der Erfindung können die Fest-
stoffe auch oberflächenbehandelt sein. Ein Teil der ver-
wendeten Feststoffe wird vorzugsweise in
15 silanisierter Form verwendet.

Die hellen Feststoffe können teilweise auch durch natürlichen
oder Elektro-Graphit ersetzt sein, wobei die Teilchengröße insbesondere
80% kleiner als $10 \mu\text{m}$, insbesondere 80% kleiner als $3 \mu\text{m}$ ist.
20 Die hellen Feststoffe können bis zu 50, insbesondere 40 Gew.-%,
durch Graphit ersetzt sein. Das Feststoffgemisch enthält
vorzugsweise einen Anteil von 5 bis 35 Gew.-% Graphit, wenn
Graphit als Feststoff mitverwendet wird.

25 Die Netzmittel bzw. Mittel zur Erhöhung der Grenzflächenaktivität
werden insbesondere zu 0,5-2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des
Dämpfmediums, eingesetzt, wobei insbesondere Aminsäure
der Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure und/oder Stearin-
säure eingesetzt werden. Besonders wirksame Netzmittel
30 sind auch die Perfluoralkylgruppen enthaltenden organi-
schen Verbindungen, zum Beispiel das fluoriierte Alkyl-
polyoxyäthylenäthanol. Geeignete Netzmittel sind auch
Talgfettsäurediamine, Kokosfettsäurediamine, Naphthalin-
sulfonate, Alkylarylsulfonate, insbesondere Alkylbenzol-
35 sulfonate, Fettalkoholpolyglycoläther und äthoxilierte
Acetylenalkohole. Die Netzmittel haben die Aufgabe, die

- 1 Benetzung der eingesetzten Feststoffe mit der Flüssigphase
zu verbessern. Bei der Verwendung von Siliconöl als Flüssig-
phase ist, die Verwendung eines Netzmittels im allgemeinen
nicht nötig. Das schließt nicht aus, daß spezielle Netz-
5 mittel gegebenenfalls zusätzlich eingesetzt werden können,
da eine generelle Unverträglichkeit mit Siliconölen nicht
gegeben ist.

- Zur Erhöhung der Strukturviskosität bzw. zur Stabili-
sierung der Strukturviskosität enthält das erfindungs-
10 gemäße Dämpfmedium vorzugsweise 1 bis 7, insbesondere
2 bis 4 Gew.-% Al- und/oder Mg-Silicate und/oder Silicium-
dioxyd in feinverteilter Form. Besonders geeignet sind
hochdisperse Kieselsäure, Asbest und Ca- und Na-Bentonite.
Das Benthonit wird vorzugsweise in Anwesenheit eines
15 Aktivators, wie Propylencarbonat, Aceton oder Aceto-
nitril verarbeitet. Die Korngröße des eingesetzten
Viskositätsstabilisators liegt bei höchstens 0,5 μm ,
insbesondere bei 0,1 μm . Bei Verwendung von Siliconöl als
Flüssigphase und Siliciumdioxid als Feststoff oder einem
20 der anderen Feststoffe ist der Zusatz eines Mittels zur
Verbesserung der Strukturviskosität nicht nötig.

- Zur Stabilisierung der Flüssigphase gegen Oxidationen bei
erhöhten Temperaturen enthält das erfindungsgemäße Dämpf-
25 medium, das Ester oder Glycole als Flüssigphase enthält, 0,1 bis 4,
vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% eines Antioxiationsmittels,
bezogen auf das Gesamtgewicht des Dämpfmediums. Geeignete
Antioxiationsmittel sind z.B. Phenol- und Thiophenolver-
bindungen, wie sie in Ullmann's Enzyklopädie, 15. Band,
30 Seiten 217 bis 220 beschrieben sind. Besonders geeignet
sind z.B. sterich gehinderte Amino- und Phenolderivate,
z.B. Diphenylamin, Phenyl- -naphthylamin, Thiophenylamin,
Alkylphenole, Di-tertiär-butyl-p-kresol oder Trimethyl-
diheterochinolin.
35



1 Bei der Verwendung von Carbonsäureestern als Flüssigphase
kann es von Vorteil sein, einen polymeren Viskositätsver-
besserer zur Verbesserung des Viskositätsindex und zur Ein-
stellung der Viskosität der Flüssigkeit zuzusetzen. Hier-
5 bei handelt es sich um Polymerisate, die in den gesättigten,
aliphatischen oder aromatischen Carbonsäureestern löslich,
teilweise löslich oder wenigstens sehr gut verteilbar sind.
Geeignete Viskositätsverbesserer für die erfindungsgemäßen
Dämpfmedien sind z.B. Polyisobutylene, Polymethacrylate,
10 Polybutadiene, Polybutene, Polypropylene, Polyäthylene
und/oder Polystyrole.

Die obengenannten Viskositätsverbesserer werden vorzugs-
weise in einer Menge von 0,5 bis 5, insbesondere 0,5
15 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Dämpf-
mediums eingesetzt.

Bei der Verwendung von Polyglycolen oder Silikonölen als
Flüssigphase ist die Verwendung eines Viskositätsverbesser-
20 ers im allgemeinen nicht notwendig, da diese Verbindun-
gen in entsprechenden Viskositätsbereichen zur Verfügung
stehen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, für beson-
dere Anwendungsfälle auch bei der Verwendung dieser Ver-
bindungen zusätzlich Viskositätsverbesserer einzusetzen.
25 Auch in diesem Fall werden die Viskositätsverbesserer in
einer Menge von etwa 0,5 bis 5, insbesondere 0,5 bis
2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Dämpfmediums
verwendet.

30 Die erfindungsgemäßen Dämpfmedium werden dadurch herge-
stellt, daß man die Flüssigphase vorlegt und diese ggf. mit
dem Netzmittel und gegebenenfalls dem Antioxidationsmit-
tel vermischt. Danach wird das Mittel zur Stabilisierung
der Strukturviskosität, wo es benötigt wird, bei 40 bis
35 100°C, vorzugsweise 60 bis 80°C, eingemischt, und zwar
so lange, bis eine homogene Verteilung erreicht ist.
Danach werden die hellen Feststoffe bzw. das Gemisch

- 1 aus hellem Feststoff und Graphit in kleinen Anteilen hinzugegeben, Beim Vermischen der Füllstoffe wird die Temperatur vorzugsweise auf etwa 60 bis 80°C eingestellt. Das Verrühren bzw. Vermischen kann auch unter einem gleichzeitigen Vermahlen vorgenommen werden, falls die eingebrachten Feststoffe nicht fein genug verteilt sind. Das Verrühren bzw. Vermahlen des Dämpfmediums erfolgt vorzugsweise unter Vakuum, um das Einrühren von Luft in das Dämpfmedium zu verhindern. Geeignete Rührvorrichtungen sind
- 6 z.B. wirksame Dispergiermaschinen und Knetmaschinen, wie Doppelknetter, Dreiwalzenmühlen und Planetmischer. Die Mischzeit beträgt je nach der Mischwirksamkeit des Rührers etwa 20 bis 120 min. Es wird eine homogene, lagerstabile Paste erhalten. Auch bei Lagerzeiten von mehreren Monaten kommt es nicht zum Absetzen der Feststoffe bzw. eines Feststoffs.
- 10
15

Die erfindungsgemäßen Dämpfmedien sind für hydraulisch wirkende Dämpfervorrichtungen geeignet, insbesondere als

20 Medien für Motorlager, Raddämpfer, Pralldämpfer, Lenkungsdämpfer, Stoßdämpfer, Vorrichtungen für Schienenfahrzeuge und Flugzeuge, Schwingungsdämpfer aller Art, Sitzdämpfer und für die schwingungsfreie Lagerung von Maschinen.

25

30

35

03.03.82

3207654

-17-

- 1 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher
erläutert.

Beispiel 1.

- 5 Es wurde ein homogenes Dämpfmedium hergestellt, in dem der
Carbonsäureester mit dem Netzmittel und dem Antioxi-
dationsmittel verrührt wurde. Anschließend wurde der Viskositäts-
strukturstabilisator bei 60°C zugemischt, und nach einer
10 Rührzeit von etwa 20 min wurden die Füllstoffe eingerührt.
Die Zusammensetzung des Dämpfmediums ist in der folgenden
Tabelle zusammengefaßt:

15		Gew.-%
	Trimethylpropan-adipinsäureoctyldecylester	50
	Graphit (Teilchengröße unter 0,8 µm) (Füllstoff)	16
	Zinksulfid (Füllstoff)	30
20	Fluoriertes Alkylpolyoxyäthylenäthanol (Netzmittel)	1
	Amorphes Siliciumdioxid (Teilchengröße unter 0,1 µm)	2
25	Diphenylamin (Antioxiationsmittel)	1

- 30 In einem weiteren Versuch wurde der obige Ester durch
den Trimethyladipinsäuredidecylester ersetzt. Beide
Pasten zeigten im Siebtest (DIN 51817) bei 24 h bei
100°C eine Ölabscheidung von weniger als 1 %.

35

1 Beispiel 2

Es wurde ein Dämpfmedium gemäß dem Verfahren nach
Beispiel 1 mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

		Gew.-%
5	Polyglycolmonobutyläther (Viskosität 80 qmm/s bei 50° C)	50
	Graphit (Teilchengröße < 3 µm)	14
10	ZnS	32,5
	Alkylpolyoxyäthylenäthanol (fluoriert) (Netzmittel)	0,5
	Phenyl- α -naphthylamin (Antioxidationsmittel)	1
15	Bentonit ^{*)} mit Propylencarbonat als Aktivator	2
	*) Gehalt an Propylencarbonat: 0,5 Gew.-%	

20

Beispiel 3

Es wurde ein Dämpfmedium gemäß dem Verfahren nach Beispiel
25 1 mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

		Gew.-%
	Polyglycolmonobutyläther (Viskosität 80 qmm/s bei 50 ° C	50
30	Graphit (Teilchengröße < 3 µm)	41,8
	Tetrafluoräthylen (Teilchengröße < 5 µm)	4,7
	Fluoriertes Alkylalkoxylat (Netzmittel)	0,5
	Bentonit ^{*)} mit Propylencarbonat als Aktivator	2
35	Trimethyl-diheterochinolin (Antioxidationsmittel)	1
	*) Gehalt an Propylencarbonat: 0,5 Gew.-%	

03.03.82

3207654

-19-

1 Beispiel 4

Es wurde ein erfindungsgemäßes Dämpfmedium gemäß dem Verfahren nach Beispiel 1 mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

	Gew.-%
Didecylazelat	32,8
Zinksulfid (Feststoff) Korngröße $< 2 \mu\text{m}$	46
10 Graphit Teilchengröße $< 3 \mu\text{m}$	16,7
Alkylpolyoxyäthylenäthanol (Netzmittel)	0,3
Di-tert.-butyl-p-kresol (Antioxidationsmittel)	0,4
15 Bentonit (Bentone) mit 20 % Propylencarbonat als Aktivator	1,8
Polymethacrylat (Viskositätsverbesserer)	2

20 Beispiel 5

Es wurde eine homogene Paste hergestellt, indem ein Siliconöl einer bestimmten Viskosität vorgelegt wurde, in das dann die Feststoffe sorgfältig eingerührt bzw. eingeknetet wurden. Die Zusammensetzung des Dämpfmediums ist nachfolgend zusammengefaßt:

	Gew.-%
Dimethylpolysiloxan (Viskosität $350 \text{ m}^2/\text{s}$)	31,5
30 ZnS (Teilchengröße $< 2 \mu\text{m}$)	42,0
CaF_2 (Teilchengröße $< 2 \mu\text{m}$)	26,5
Penetration (DIN 51804):	260 bis $280 \cdot 0,1 \text{ mm}$
35 Ölabscheidung (DIN 51817 aber bei Erwärmung über 24 h auf 100°C):	0,2 Gew.-%

1 Beispiel 6

Nach dem in Beispiel 5 beschriebenen Verfahren wurde
ein Dämpfmedium mit der folgenden Zusammensetzung herge-
stellt:

	Gew.-%
Dimethylpolysiloxan (Viskosität $350 \text{ m}^2/\text{s}$)	36,0
Graphit (Teilchengröße $< 3 \text{ } \mu\text{m}$)	14,0
10 ZnS (Teilchengröße $< 2 \text{ } \mu\text{m}$)	50,0
Penetration (DIN 51804):	260 bis $280 \cdot 0,1 \text{ mm}$
Ölabscheidung (DIN 51817)	
15 aber bei Erwärmung über 24 h auf 100°C):	0,5 Gew.-%

Beispiel 7

Nach dem in Beispiel 5 beschriebenen Verfahren wurde
ein Dämpfmedium mit der folgenden Zusammensetzung und
den nachfolgend angegebenen Eigenschaften hergestellt:

	Gew.-%
25 Dimethylpolysiloxan (Viskosität $350 \text{ m}^2/\text{s}$)	40,4
ZnS (Teilchengröße $< 2 \text{ } \mu\text{m}$)	38,5
Aluminiumphosphat ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mit hoher spezifischer Oberfläche	21,1
30 Penetration (DIN 51804):	260 bis $280 \cdot 0,1 \text{ mm}$
Ölabscheidung (DIN 51817)	
aber bei Erwärmung über 24 h auf 100°C):	0,2 Gew.-%

1 Anwendungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Dämpfmedium (z.B. nach Beispiel 4) wurde in einen hydraulisch wirkenden Pralldämpfer eingefüllt, der aus zwei konzentrischen Rohren bestand, wobei das
5 Innenrohr den Kolben und das Außenrohr den Zylinder bildete. Das Innenrohr enthält eine Stickstoff-Füllung, die durch einen Trennkolben von dem dahinter liegenden Kolbenboden abgehalten wird. Der Kolbenboden ist mit einer Bohrung versehen. Das Dämpfmedium befindet sich im
10 Zylinderraum hinter dem Kolbenboden und dringt durch die Bohrung in das Innenrohr ein, wenn dieses beim Aufprall in das Außenrohr gedrückt wird. Das Dämpfmedium drückt dabei den Trennkolben zurück und komprimiert die eingeschlossene Gasfüllung. Die Federkraft des Gases sorgt nach
15 Beendigung des Aufpralls für die Rückstellung der beiden Rohre in die Ausgangslage. In die Bohrung im Boden des Kolbens ragt ein Steuerstift hinein. Der Steuerstift besitzt eine kegelige Form, die jedoch in Stufen von etwa 1/10 mm erreicht wird. Je weiter der Stift in die Bohrung
20 eindringt, um so geringer wird der Spalt, der dem Dämpfungsmedium zum Durchströmen zur Verfügung steht. Dadurch kann gegen Ende des Dämpferweges ein gezielter Kraftanstieg erreicht werden.

Bedingt durch die Viskosität des erfindungsgemäßen Dämpfmediums ist es möglich, die Toleranzen bei der Dämpfervorrichtung größer zu halten als dies bei üblichen Seriendämpfern mit Hydrauliköl der Fall ist. Das Dämpfmedium schäumt bei hohen Druckdifferenzen nicht auf und besitzt einen Flammpunkt von mehr als 300° C.

30 Der Pralldämpfer wurde an der Vorderfront eines Kraftfahrzeuges mit einem Gewicht von 475 kg befestigt.

Zur Bestimmung des Kompressionsweges war ein induktiver Wegaufnehmer fest am Fahrzeug befestigt und mit

1 der Spitze des Pralldämpfers verbunden. Zusätzlich wurde
am Fahrzeug ein Beschleunigungsaufnehmer angebracht, der
die Fahrzeugverzögerung erfaßte. Es wurden mehrere Auf-
prallversuche unter folgenden Versuchsbedingungen durch-
5 geführt:

Fahrzeugmasse 450 kg und Aufprallgeschwindigkeit 5,3 km/h

Fahrzeugmasse 475 kg und Aufprallgeschwindigkeit 7,9 km/h

Das Kraft-Weg-Diagramm für die obigen Aufprallversuche zeigt
eine nahezu rechtwinklige Form und damit ein optimales Dämpf-
10 fungsverhalten. Die gesamte Bewegungsenergie des Fahrzeugs
wird vom Dämpfer aufgenommen, und der zur Verfügung stehen-
de Weg (Hub) wird optimal genutzt (vergl. Figur 1 und 2).
Die Figur 1 zeigt das Kraft-Weg-Diagramm für den Aufprall-
versuch mit einer Last von 450 kg bei 5,3 km/h und die Figur
15 2 zeigt den Aufprallversuch mit einer Last von 475 kg bei
7,9 km/h.

Auch bei einer Aufprallgeschwindigkeit von 10 km/h kommt es
zu keinem Durchschlagen des Dämpfers. Die Fahrzeugverzöge-
rung (Fahrzeugmasse 500 kg) liegt bei 9,8 g und damit weit
20 unterhalb der Verzögerung, die mit üblichen Pralldämpfern,
die mit Hydraulikölen gefüllt sind, erreicht wird. Die
Energieaufnahme ist bei dem mit dem erfindungsgemäßen Dämpf-
medium gefüllten Pralldämpfer also wesentlich größer als
bei den üblichen Pralldämpfern.

25 Während bei den üblichen Pralldämpfern, die mit Hydraulik-
ölen gefüllt sind, nur ein Teil der Aufprallenergie umge-
wandelt wird und der verbleibende Rest wie eine Feder ge-
speichert wird, die das Fahrzeug dann anschließend zurück-
schleudert, wird bei den mit den erfindungsgemäßen Dämpf-
30 medien gefüllten Pralldämpfern praktisch die gesamte kine-
tische Energie beim Aufprall abgebaut. Ein Rückprall des
Fahrzeugs kommt nicht zustande.

03-03-82

3207654

1/1
- 23 -

Nummer:
Int. Cl. 3:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

3207654
C 10 M 7/02
3. März 1982
28. Oktober 1982

